

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009678 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/50,
C08L 83/14, C09D 183/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007521

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juli 2003 (10.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 668.1 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERZIG, Christian
[DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Feichten (DE).
STALLBAUER, Reinhard [DE/DE]; Weinbergsiedlung
24, 84367 Gumpersdorf (DE). WEIZHOFER, Christine
[DE/DE]; Inntalstrasse 20, 84375 Kirchdorf (DE).(74) Anwälte: DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-
Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz
4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BRANCHED SILOXANE POLYMERS COMPRISING ALKENYL GROUPS AND USED AS ANTIMISTING AD-
DITIVES FOR SILICONE COATING COMPOSITIONS(54) Bezeichnung: VERZWEIGTE ALKENYLGRUPPEN AUFWEISENDE SILOXANPOLYMERE ALS ANTIMISTING AD-
DITIVE FÜR SILICONBESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of antimisting additives in cross-linkable silicon coating compositions for reducing the formation of an aerosol, characterised in that branched siloxane polymers comprising alkenyl groups can be produced as antimisting additives, whereby α,ω -dialkenyl siloxane polymers (1) of general formula $R^1_x R_{3-x} SiO(R_2 Si-R^2-SiR_2 O)_m (R_2 SiO)_n SiR_{3-x} R^1_x$ (I) - wherein R represents the same or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals respectively having between 1 and 18 carbon atoms; R^1 represents a terminally aliphatically unsaturated organic radical; R^2 represents the designation cited in patent claim 1; x can be the same or different and represents 0 or 1, on average between 0.7 and 1.0; m represents 0 or a whole number between 1 and 10; and n represents 0 or a whole number between 1 and 1000 - are reacted with organosilicon compounds (2) comprising at least 3 Si-bonded hydrogen atoms per molecule and corresponding to general formula $(H_a R_{3-a} SiO_{1/2})_c (H_b R_{2-b} SiO_{1/2})_d (H_c R_{1/2} SiO_{3/2})_g [R^3(CR^4 HCH_2)_z]_h (R_d SiO_{3-d/2})_k (-R^5)_l$ - wherein R, R^3 , R^4 and R^5 have the designation cited in patent claim 1; a represents 0, 1, 2 or 3; b represents 0, 1 or 2; c represents 0 or 1; d represents 0, 1 or 2; z represents a whole number between 3 and 10; and e, f, g, h, k and l represent 0 or a whole positive number, with the proviso that if h and k represent a whole positive number and l represents 0, the structural elements V are exclusively bonded to the structural elements VI, and if h represents 0 and l represents a whole positive number, the structural elements VII are bonded to the structural elements VI - in the presence of catalysts (3) promoting the addition of Si-bonded hydrogen to aliphatic double bonds.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammen-
setzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte
Alkenylgruppen aufweisende Siloxanpolymere herstellbar, indem α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) der allgemeinen Formel
 $R^1_x R_{3-x} SiO(R_2 Si-R^2-SiR_2 O)_m (R_2 SiO)_n SiR_{3-x} R^1_x$ (I), wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwas-
serstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, R^1 ein endständig aliphatisch ungesättigter organischer Rest ist, R^2
die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung hat, x gleich oder verschieden sein kann und 0 oder 1 ist, durchschnittlich 0,7
bis 1,0 ist, m gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, und n gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000, mit mindestens
3 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) der allgemeinen Formel $(H_a R_{3-a} SiO_{1/2})_c (H_b R_{2-b} SiO_{1/2})_d (H_c R_{1/2} SiO_{3/2})_g [R^3(CR^4 HCH_2)_z]_h (R_d SiO_{3-d/2})_k (-R^5)_l$ wobei R, R^3 , R^4 und R^5 die in Anspruch 1 dafür
angegebene Bedeutung haben, a 0, 1, 2 oder 3, b 0, 1 oder 2, c 0 oder 1, d 0, 1 oder 2, z eine ganze Zahl von 3 bis 10, e, f, g, h,
k und l 0 oder eine ganze positive Zahl bedeutet, mit der Maßgabe, dass wenn h und k eine ganze positive Zahl und l 0 ist, die
Strukturelemente V ausschließlich an die Strukturelemente VI gebunden sind, und dass wenn h 0 ist und l eine ganze positive Zahl
ist, die Strukturelemente VII an die Strukturelemente VI gebunden sind, in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem
Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysatoren (3) umgesetzt werden, eingesetzt werden.

WO 2004/009678 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verzweigte Alkenylgruppen aufweisende Siloxanpolymere als Antimisting Additive für Siliconbeschichtungszusammensetzungen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Antimisting Additiven
5 zur Reduktion der Aerosolbildung in vernetzbaren
Siliconbeschichtungszusammensetzungen.

Ein Trend in der Siliconbeschichtungsindustrie ist die Erhöhung
der Maschinengeschwindigkeit zur Steigerung der Produktivität.
10 Werden Siliconbeschichtungen auf das Substrat bei höheren
Geschwindigkeiten, beispielsweise von über 300 m/min, aufge-
bracht, können sich feine Sprühnebel des Siliconbeschichtungs-
systems bilden. Dieses Aerosol entsteht am Siliconauftragswerk.
Diese Sprühnebelbildung erweist sich als ein ernstes Problem
15 bei der weiteren Steigerung der Beschichtungsgeschwindigkeit.

Diese Sprühnebelbildung kann durch den Zusatz von sogenannten
Antimisting Additiven zum Siliconbeschichtungssystem reduziert
werden.

20 In EP-A 716 115 (Dow Corning Corp.) bzw. in den
korrespondierenden US 5,625,023, US 5,698,655 und US 5,994,454
werden Antimisting Additive, die durch Reaktion einer
Organosiliciumverbindung, einer Oxyalkylengruppen enthaltender
25 Verbindung und eines Katalysators erhalten werden, beschrieben.
Durch die Zugabe dieser Oxyalkylengruppen aufweisenden
Umsetzungsprodukte zu vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen
wird die Bildung von Aerosol in schnellen
Beschichtungsprozessen reduziert.

30 WO 01/98420 (Dow Corning Corp.) offenbart eine flüssige Silicon
Antimisting Zusammensetzung, die durch Umsetzung
(a) eines Organohydrogenpolysiloxans mit mindestens 2 Si-H-
Gruppen (SiH) mit

(b) eines Organoalkenylsiloxans mit mindestens 3 Alkenylgruppen
(C=C) in

(c) Gegenwart eines Platinkatalysators und gegebenenfalls

(d) eines Inhibitors

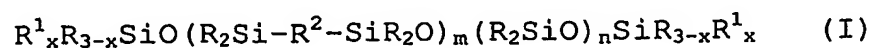
5 erhalten wird.

Ein extrem großer Überschuss an Organoalkenylsiloxan ist
notwendig, damit es zu keiner Vergelung kommt. Dieser
Überschuss an höher funktionalisiertem Organoalkenylsiloxan,
das zudem aufwendig synthetisierbar ist, beeinflusst die
10 Release-Eigenschaften des Basis-Systems, der vernetzbaren
Siliconbeschichtungszusammensetzung, erheblich. Weiterhin muss
zur Verhinderung einer Vergelung ein Inhibitor zugesetzt
werden.

15 In US-A 6,034,225 (Wacker-Chemie GmbH) sind Alkenylgruppen
aufweisende Siloxanpolymere beschrieben, die verzweigt sind und
worin die Organopolysiloxanblöcke über Kohlenwasserstoffbrücken
verbunden sind.

20 Es bestand die Aufgabe Antimisting Additive für Silicon-
beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die
Aerosolbildung in schnellen Beschichtungsprozessen reduzieren,
die mit den Siliconbeschichtungszusammensetzungen gut mischbar
sind und die die Siliconbeschichtungszusammensetzungen nicht
25 beeinträchtigen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Antimisting
Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen
zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass
30 als Antimisting Additive verzweigte Alkenylgruppen aufweisende
Siloxanpolymere herstellbar, indem
 α, ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

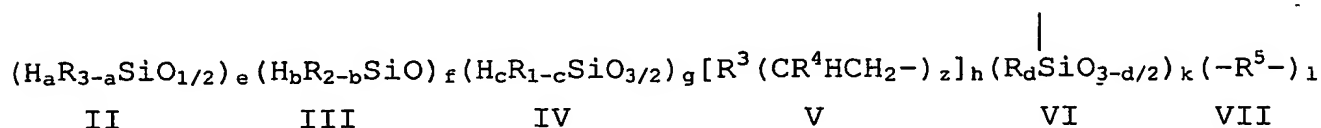
R¹ ein endständig aliphatisch ungesättigter organischer Rest mit vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein endständig aliphatisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

R² einen zweiwertigen organischen Rest, bevorzugt einen Alkylenrest, mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen zweiwertigen Silan- oder Siloxanrest mit 2 bis 10 Si-Einheiten bedeutet,

x gleich oder verschieden sein kann und 0 oder 1, vorzugsweise 1 ist, durchschnittlich 0,7 bis 1,0, vorzugsweise durchschnittlich 1,0 ist,

m gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 0 ist,

und n gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 ist, mit mindestens 3 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

R³ einen drei- bis zehnwertigen aliphatisch gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Bor, Silicium und Titan enthalten kann,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest,

R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, der linear, verzweigt oder cyclisch sein

kann und ein oder mehrere separate Sauerstoffatome enthalten kann,

a 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

b 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

5 c 0 oder 1, vorzugsweise 0,

d 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

z eine ganze Zahl von 3 bis 10, vorzugsweise 3 oder 4,

bevorzugt 3 ist,

e, f, g, h, k und l 0 oder eine ganze positive Zahl,

10 vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 40, bedeutet,

mit der Maßgabe, dass wenn h und k eine ganze positive Zahl

sind und l 0 ist, die Strukturelemente V ausschließlich an die Strukturelemente VI gebunden sind, und

dass wenn h 0 ist und k und l eine ganze positive Zahl sind,

15 die Strukturelemente VII an die Strukturelemente VI gebundenen sind,

in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysatoren (3) umgesetzt werden,

20 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere, haben den Vorteil, dass sie nicht nur die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungszusammensetzungen in schnellen Beschichtungssystemen reduzieren sondern dass sie insbesondere in beliebigen Mengenverhältnissen homogen mit den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen mischbar sind im Gegensatz zu den Polyglykolgruppen aufweisenden Antimisting Additiven gemäß der eingangs zitierten

25

30 EP-A 716 115.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Antimisting Additive keine inhibierende Wirkung auf und sie sind lagerstabil. Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive haben den Vorteil, dass

35 sie vorab mit der Polymerkomponente (A) der vernetzbaren

Siliconbeschichtungszusammensetzung abgemischt werden können. Sie sind damit einfach handhabbar und beeinträchtigen die Release-Eigenschaften des Basis-Systems, der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung, nicht.

5

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,05 bis 500 000 Pa.s bei 25°C, bevorzugt 0,1 bis 100 000 Pa.s bei 25°C, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 000 Pa.s bei 25°C.

10

In den erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymeren sind die Siloxanblöcke über Kohlenwasserstoffgruppen miteinander verbunden, woraus eine Kohlenwasserstoff-Siloxan-Blockstruktur resultiert.

15

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

30

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

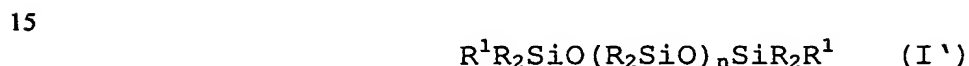
35

Beispiele für Reste R^1 sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest, und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest. Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^1 um Alkenylreste, wobei der Vinylrest besonders bevorzugt ist.

Als α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) werden vorzugsweise solche die jeweils an beiden Enden je einen endständig aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Si-gebundenen Vinylrest, aufweisen, eingesetzt.

In Formel (I) ist x dann 1; durchschnittlich ist x dann 1,0.

Bevorzugt werden als α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) solche der Formel



wobei R , R^2 und n die oben dafür angegebene Bedeutung haben, eingesetzt.

Als α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) können auch lineare Organopolysiloxane, wie sie in US 6,274,692 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 27, beschrieben sind und die nicht an beiden Enden je einen endständig aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wie eine Si-gebundene Vinylgruppe, aufweisen, sondern an den Enden auch aliphatisch gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Si-gebundene Methylgruppen, aufweisen, verwendet werden. In Formel (I) ist x dann durchschnittlich 0,7 bis 1,0.

Als α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) können auch solche, die durch Polyaddition von α,ω -Dihydrogendiorganopolysiloxane der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und

i 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 500 ist,

mit α,ω -Dienen

in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren erhalten

5 werden, eingesetzt werden.

Die so erhaltenen α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere weisen an den Enden jeweils einen endständig aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest auf.

In Formel (I) ist x dann 1; durchschnittlich ist x dann 1,0.

10

Die α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 20 bis 20 000 mPa.s bei 25 °C, bevorzugt 50 bis 1 000 mPa.s bei 25 °C.

15 Beispiele für α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) sind

α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan,

α,ω -Diallylpolydimethylsiloxan,

α,ω -Dihexenylpolydimethylsiloxan,

20 α,ω -Dioctenylpolydimethylsiloxan,

sowie Polyadditionsprodukte aus α,ω -Dihydrogendiorganopolysiloxane der Formel (IV) und Dienen wie

1,5-Hexadien,

1,7-Octadien,

25 1,9-Decadien,

1,11-Dodecadien,

1,13-Tetradecadien,

2,5-Dimethyl-1,5-hexadien,

3,5-Dimethyl-1,6-heptadien,

30 1,3-Divinylbenzol,

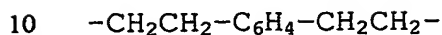
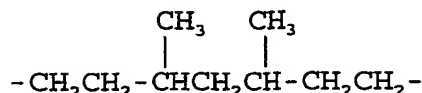
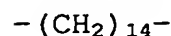
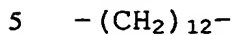
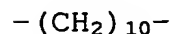
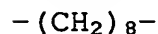
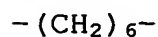
1,4-Divinylbenzol, 1,3-Diisopropenylbenzol,

Divinyldimethylsilan,

1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,

35 wobei α,ω - Divinylpolydimethylsiloxane und α,ω -Dihexenylpolydimethylsiloxane bevorzugt sind.

Beispiele für Reste R^2 sind daher solche der Formel



wobei der Rest der Formel



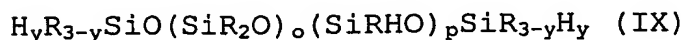
bevorzugt ist.

- 15 Als mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organosiliciumverbindungen (2) werden vorzugsweise solche, die Struktureinheiten der Formel (II), (III) und gegebenenfalls (IV), insbesondere (II) und (III), enthalten, eingesetzt.

- 20 Die Organosiliciumverbindungen (2) weisen je Molekül vorzugsweise 4 bis 50 Si-gebundene Wasserstoffatome, bevorzugt 4 bis 20 Si-gebundene Wasserstoffatome auf. Insbesondere sind die Si-gebundenen Wasserstoffatome in den Struktureinheiten (II) mit $a=1$ und den Struktureinheiten (III) mit $b=1$ enthalten.

25

Bevorzugt werden als Organosiliciumverbindung (2) solche der Formel



30

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
y 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

p eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

- 35 mit der Maßgabe, dass mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel IX so verstanden werden, dass o Einheiten $-(\text{SiR}^5_2\text{O})-$ und p Einheiten $-(\text{SiR}^5\text{HO})-$ in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

5

Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
10 Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
15 Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder
20 Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-
25 und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

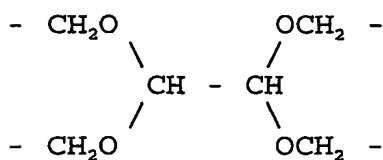
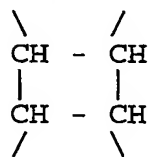
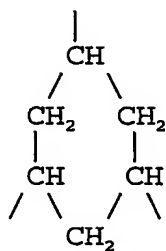
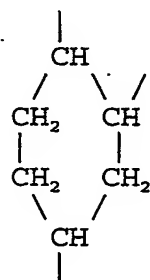
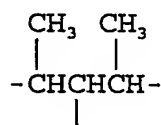
Als Organosiliciumverbindungen (2) werden vorzugsweise auch solche verwendet, die die Struktureinheiten (II), (VI) und (VII) enthalten. Solche Organosiliciumverbindungen sind in US-A
30 5,866,707 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 1, Zeile 54 bis Spalte 2, Zeile 50, beschrieben.

Als Organosiliciumverbindungen (2) werden vorzugsweise auch solche verwendet, die die Struktureinheiten (II), (V), (VI) und
35 gegebenenfalls (III) enthalten. Solche Organosiliciumverbindungen (2) sind in in US-A 5,691,435 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 3, Zeile 45 bis Spalte 4, Zeile

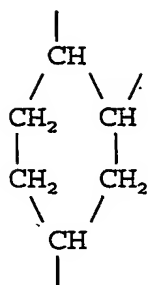
29, und US-A 6,093,782 (incorporated by reference),
insbesondere Spalte 3, Zeile 8 bis 47, beschrieben.

In der Struktureinheit V ist der Rest R^3 bevorzugt ein
5 dreiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 20
Kohlenstoffatomen und z ist daher bevorzugt 3 und in der
Struktureinheit VI ist d bevorzugt 0 oder 1.

Beispiele für Reste R^3 sind solche der Formel



wobei der Rest der Formel



5

10 bevorzugt ist.

Beispiele für Alkylreste R^4 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und

15 Hexylreste, wie der n-Hexylrest.

Bevorzugt ist R^4 ein Wasserstoffatom.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^5 sind solche der Formel

20 $-(\text{CH}_2)_2-$ $-(\text{CH}_2)_3-$ $-(\text{CH}_2)_4-$ $-(\text{CH}_2)_6-$ $-(\text{CH}_2)_8-$ 25 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$

Die Organosiliciumverbindungen (2) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 20 bis 20 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 100 bis 10 000 mPa.s bei 25°C.

30

α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, dass das Verhältnis der Anzahl von aliphatischer Doppelbindung in α,ω -

Dialkenylsiloxanpolymer (1) zur Anzahl der Si-gebundenen

35 Wasserstoffatome in Organosiliciumverbindung (2) 1,2 bis 50,

bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15 beträgt.

Je nach Einsatzverhältnis von (1) zu (2) werden Produkte erhalten, die nach vollständigem Verbrauch der in (2)

40 ursprünglich enthaltenen Si-gebundenen Wasserstoffatome immer

noch wechselnden Mengen an α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) enthalten. Da die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte aus (1) und (2) in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden, in denen ohnehin das Basis-Polymer meist zum
5 überwiegenden Teil aus α,ω -Dialkenylsiloxanpolymeren besteht, ist eine gewisse Restmenge an Edukt (1) nicht störend, sondern wird während des Vulkanisationsvorgangs in das entstehende Netzwerk eingebaut.

- 10 Abhängig von der Struktur der Edukte (1) und (2) und dem gewünschten Verzweigungsgrad des Umsetzungsproduktes, des erfindungsgemäßen Antimisting Additives, kann dieses von etwa 10 bis 95 Gew.-% Edukt (1) enthalten. Es ist vorteilhaft, eine möglichst hohe Konzentration an Umsetzungsprodukt aus (1) und
15 (2) zu erhalten, so dass in bevorzugten Versionen der Anteil an restlichem α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) weniger als 75 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% beträgt.

- In besonders gelagerten Fällen, in denen aus Gründen der
20 Handhabung das nach der Umsetzung der Edukte (1) und (2) erhaltene Gemisch aus Umsetzungsprodukt und Edukt (1) eine niedrige Viskosität aufweisen soll, kann es erforderlich sein, eine eher niedrigere Konzentration des hochverzweigten Umsetzungsproduktes aus (1) und (2) anzustreben.

- 25 Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung
30 der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche
35 Katalysatoren sind metallisches und feinverteilter Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder

Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid.

Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 1 bis 10 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) und Organosiliciumverbindung (2) verwendet.

Der erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C, bevorzugt 20°C bis 120°C, besonders bevorzugt 20°C bis 80°C durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können vorzugsweise inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Heptanisomere, Butylacetat, Isopropylmyristat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Die gegebenenfalls mitverwendeten inerten organischen Lösungsmittel können nach der Umsetzung destillativ entfernt werden oder im Reaktionsgemisch verbleiben.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Alternativ zu dem einstufigen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen verzweigten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanpolymeren können sie auch in einem zweistufigen Verfahren erhalten werden:

10 Hierzu werden Organosiliciumverbindungen (2) erst mit einer kleinen Menge α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) unter Platinkatalyse umgesetzt. Nach Abreaktion der Alkenylgruppen wird dieses Vorprodukt zügig in einen größeren Überschuss α,ω -Dialkenylsiloxanpolymer (1) dosiert, homogenisiert und gegebenenfalls durch weitere Katalysatorzufuhr ergänzt.

15 Bevorzugt wird das zweitstufige Verfahren unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wie das einstufige Verfahren. Das zweistufige Verfahren wird dann vorteilhaft angewendet, wenn besonders hochmolekulare Verbindungen (2) gebraucht werden, die auf anderem Weg nur schwer zu erhalten sind.

20

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive werden zur Reduktion der Aerolsölbildung den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zugegeben.

25

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere, werden in den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen, eingesetzt.

30

Als vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise solche enthaltend

(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

5 (B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen

(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls

10 (D) Inhibitoren eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit reduzierter

15 Aerosolbildung enthaltend

(X) erfindungsgemäße Antimisting Additive

(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

20 (B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen

(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls

(D) Inhibitoren

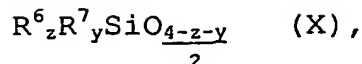
25

Bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen kann vorzugsweise eine Art des erfindungsgemäßen Antimisting Additivs (X) oder verschiedene Arten des erfindungsgemäßen Antimisting Additivs (X) eingesetzt werden.

30

Als Organopolysiloxane (A), die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel X

35



wobei R^6 einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, von
 5 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest
 und

R^7 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit terminaler,
 aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2
 10 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

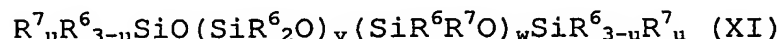
z 0, 1, 2 oder 3,

y 0, 1 oder 2

und die Summe $z+y$ 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste R^7 ,
 15 bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste R^7 , vorliegen,
 verwendet.

Bevorzugt als Organosiliciumverbindungen (A) sind
 Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei R^5 und R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 u 0, 1 oder 2,

25 v 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

w 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste R^7 ,
 bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste R^7 , enthalten
 sind.

30 Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (XI) so verstanden
 werden, dass v Einheiten $-(SiR^6_2 O)-$ und w Einheiten $-(SiR^6 R^7 O)-$
 in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein
 können.

35 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch verzweigte
 Polymere mit endständigen ω -Alkenylgruppen, bevorzugt Si-
 gebundene Vinylgruppen, wie sie in US 6,258,913 (incorporated

by reference), insbesondere Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 35, beschrieben sind, verwendet werden.

Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch lineare Organopolysiloxane, wie sie in US 6,274,692 (incorporated by
5 reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 27, beschrieben sind und die nicht an beiden Enden je einen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wie eine Si-gebundene Vinylgruppe, aufweisen sondern an den Enden auch aliphatisch gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Si-gebundene
10 Methylgruppen aufweisen, verwendet werden.

Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch solche, wie sie in US-A 5,241,034 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 16, Zeile 23 bis Spalte 17, Zeile 35, DE-A 195 22 144 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 44 bis
15 67, DE-A 196 29 053 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 51 bis Seite 3, Zeile 29, US-A 5,760,145 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 46 bis Spalte 4, Zeile 23 und US-A 6,265,497 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 47 beschrieben
20 sind, verwendet werden.

Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 100 bis 10 000 mPa.s bei 25°C.

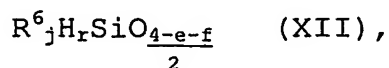
25 Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^6 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie
30 der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der
35 Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für Reste R^7 sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinrest.

5

Als Organosiliciumverbindungen (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel XII

10



wobei.

15 R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

j 0, 1, 2 oder 3,

r 0, 1 oder 2

und die Summe von j+r 0, 1, 2 oder 3 ist,

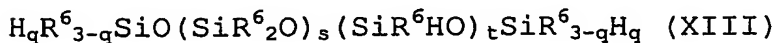
mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-

20 gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

Vorzugsweise enthalten die Organosiliciumverbindungen (B) mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

25 Bevorzugt werden als Organosiliciumverbindungen (B)

Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



30 wobei R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

q 0, 1 oder 2,

s 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-

35 gebundene Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel XIII so verstanden werden, dass o Einheiten $-(Si R^6_2 O)-$ und p Einheiten $-(Si R^6 HO)-$

in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere

- 5 Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-,
Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und
Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und
Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
10 Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und
Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten,
Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan-
und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
15 Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und
Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-
siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder
Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-,
20 Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten
sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-,
Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-
und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

- 25 Als Organosiliciumverbindungen (B) können auch solche, wie sie
in US-A 5,691,435 (incorporated by reference), insbesondere
Spalte 3, Zeile 45 bis Spalte 4, Zeile 29, beschrieben sind,
verwendet werden.

- 30 Die Organopolysiloxane (B) besitzen vorzugsweise eine
durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C.

Organosiliciumverbindung (B) wird vorzugsweise in Mengen von
0,5 bis 3,5, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Grammatom Si-gebundenen

- 35 Wasserstoff je Mol Si-gebundenen Restes mit aliphatischer
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in der
Organosiliciumverbindung (A) eingesetzt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen fördernde Katalysatoren können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

Die Katalysatoren (C) werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Die vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen können die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), enthalten.

Als Inhibitoren (D) können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten.

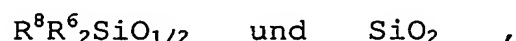
Beispiele für Inhibitoren (D) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung, wie 1-Ethinyln-cyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-1-in-6-en-3-ol, eine Mischung aus Diallylmalolat und Vinylacetat, Maleinsäuremonoester, und Inhibitoren wie die Verbindung der Formel $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Dehydrolinalool" bei der Fa. BASF.

Wird Inhibitor (D) mitverwendet, so wird er zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

5 Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen mitverwendet werden können, sind Mittel zur Einstellung der Trennkraft, organische
10 Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrige Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der
15 Formel



sogenannte MQ-Harze, wobei R^8 ein Wasserstoffatom, ein
20 Kohlenwasserstoffrest R^6 , wie Methylrest, ein Alkenylrest R^7 , wie Vinylrest, ist, und R^6 und R^7 die oben dafür angegebene Bedeutung haben und die Einheiten der Formel $R^8R^6_2SiO_{1/2}$ gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von Einheiten der Formel $R^8R^6_2SiO_{1/2}$ zu Einheiten der Formel SiO_2 beträgt

25 vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Beispiele für organische Lösungsmittel sind Benzine, z. B.
30 Alkangemische mit einem Siedebereich von 70°C bis 180°C, n-Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), wie Methylenchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butyl-ether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon.

35 Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%,

bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (X), (A), (B),
5 (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C), also den Katalysator, dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

10 Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 70°C bis 180°C. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultraviolettlicht wird üblicherweise solches mit einer
20 Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

25 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Bei den Formkörper handelt es sich vorzugsweise um
30 Beschichtungen, bevorzugt um klebrige Stoffe abweisende Überzüge.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch Auftragen von
35 erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen werden bevorzugt zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, z.B. zur Herstellung von Trennpapieren, verwendet. Klebrige Stoffe abweisende Überzüge werden hergestellt durch
5 Auftragen von erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf
10 die zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, kann in beliebiger, für die Herstellung von Beschichtungen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B.
15 mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Die Schichtdicke auf den zu beschichtenden Oberflächen beträgt vorzugsweise 0,3 bis 6 μm , besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 μm .

20 Bei den zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester
25 Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststofffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern,
30 Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere,
35 einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m^2 , ungeleimte Papiere, Papiere mit niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder

nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglättzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, 5 unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, 10 holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck-, und Mitläuferpapieren, einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt 20 werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, und Mitläuferpappen, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden 25 Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen 30 Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch; Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten 35 "Transfer-Verfahren".

Die die erfindungsgemäßen Antimisting Additiven enthaltenden vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen eignen sich

insbesondere zur Verwendung in schnellen Beschichtungssystemen mit Beschichtungsgeschwindigkeiten vorzugsweise von 300 bis 1500 m/min, bevorzugt 400 bis 1000 m/min, bei denen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei hohen Geschwindigkeiten auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstofffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepresst.

Beim off-line Verfahren richtet sich die Aufwickelgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug klebfrei zu machen. Beim in-line Verfahren richtet sich die Verfahrensgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug migrationsfrei zu machen. Das off-line Verfahren und das in-line Verfahren kann mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei einer Geschwindigkeit von 300 bis 1500 m/min, bevorzugt 400 bis 1000 m/min, betrieben werden.

1. Herstellung der verzweigten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanpolymere

Beispiel 1

5 244 g eines linearen α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans mit der Jodzahl 4,2 werden mit 0,35 g eines Copolymers aus Dimethylsiloxo-, Hydrogenmethylsiloxo- und Trimethylsiloxo-Einheiten mit 0,72 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff und einer Viskosität
10 von 64 mm²/s bei 25°C homogen gemischt ($C=C/SiH = 16$). Danach werden 0,21 g einer 1,15 Gew.-%ige (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 25°C, eine Lösung des
15 sogenannten Karstedt-Katalysators (dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist), zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf 50°C erwärmt. Im Laufe von zwei Stunden erhöht sich die Viskosität des Ansatzes von 490 mm²/s auf 830 mm²/s bei 25°C. Das Produkt ist farblos und klar und hat ein
20 Vinylequivalentgewicht von 6470 g/Mol $C=C$.

Beispiel 2

Im Unterschied zu Beispiel 1 wird ein verzweigtes
25 Siloxanpolymer mit längeren Armsegmenten hergestellt, indem statt des α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans mit der Jodzahl von 4,2 ein längeres α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan mit der Jodzahl von 1,43 eingesetzt wird. Die Menge des Copolymers mit 0,72 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff wird auf 0,12 g reduziert
30 ($C=C/SiH = 16$). Nach identischer (wie in Beispiel 1 beschrieben) Katalyse bei analogem Reaktionsablauf erhält man ein farbloses, klares Produkt mit 14 400 mm²/s bei 25°C und einem Vinylequivalentgewicht von 18 960 g/Mol $C=C$.

Beispiel 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, dass die Menge des α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans auf
5 63% der dort eingesetzten Menge reduziert wird ($C=C/SiH = 10$).
Nach Reaktionsende erhält man ein klares farbloses Produkt, das eine Viskosität von 1 270 mm²/s bei 25°C aufweist und damit wesentlich viskoser ist als das Produkt von Beispiel 1. Das Vinyläquivalentgewicht beträgt nun 6 740 g / Mol C=C.
10 Das Produkt ist zwar aus den identischen Strukturelementen aufgebaut, im Vergleich zu dem aus Beispiel 1 aber wesentlich höher verzweigt.

Vergleichsversuch 1 gemäß WO 01/98420

15

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstatt des linearen α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans der Jodzahl 4,2 80 g eines über MeSiO_{3/2}-Gruppen (Me=Methylrest) verzweigtes vinylendständiges Polydimethyl-
20 siloxans mit einer Viskosität von 380 mm²/s bei 25°C und der Jodzahl 8,1 eingesetzt. Dieses Polymer enthält durchschnittlich ca. 3 CH₂=CHSiMe₂O_n-Gruppen pro Molekül. Der Ansatz weist ein Vinyl-/SiH-Verhältnis von 10 analog Beispiel 3 auf.
Nach Katalysatorzugabe analog Beispiel 3 bei 50°C steigt die
25 Viskosität des Gemisches stark an. Wenig später entsteht ein Siloxangel, das in Toluol nicht mehr gelöst werden kann.

Beispiel 4

30 Ein im Vergleich zum Produkt von Beispiel 3 gleich hochverzweigtes Polymer, aber mit höherer Viskosität, lässt sich dadurch herstellen, dass man die Kettenlänge des α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans vergrößert. Setzt man also 202 g eine linearen α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans mit der Jodzahl
35 3,14 (statt 4,2) mit 0,35 g des Hydrogensiloxans, das 0,72

Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff aufweist, um ($C=C/SiH = 10$), so erhält man nun ein Produkt mit $2\,300\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C und einem Vinylequivalentgewicht von $9\,020\text{ g / Mol } C=C$.

5 Beispiel 5

Stark verzweigte Siloxanpolymere sind auch durch Einsatz bereits verzweigter Hydrogensiloxane in Kombination mit linearen Vinylpolymeren zu erhalten:

10 Setzt man also, wie in Beispiel 1, 244 g eines linearen α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans mit der Jodzahl $4,2$ mit $0,46$ eines verzweigten Siloxans, dessen Herstellung in US $5,866,707$ in Beispiel 1 beschrieben wurde und das ausschließlich HMe_2SiO_4 -Gruppen statt $HMeSiO$ -Gruppen aufweist (Me=Methylrest) sowie
15 eine Viskosität von $47\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C und einen Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von $0,87\text{ Gew.-%}$ besitzt, um ($C=C/SiH = 10$), so erhält man nach vollständigem Umsatz der Si-gebundenen Wasserstoffatome ein klares Öl mit einer Viskosität von $970\text{ mm}^2/\text{s}$ (25°C) bei einem Vinylequivalent-
20 gewicht von $6\,780\text{ g / Mol } C = C$.

Beispiel 6

Analog der Arbeitsweise von Beispiel 1 werden 254 g eines α,ω -
25 Divinylpolydimethylsiloxans der Jodzahl $7,0$ mit $4,37\text{ g}$ eines linearen Copolymers aus Hydrogenmethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Trimethylsiloxy-Einheiten mit $0,32\text{ Gew.-%}$ Si-gebundenem Wasserstoff und einer Viskosität von $38\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C in Gegenwart des in Beispiel 1 beschriebenen Platinkatalysators
30 umgesetzt ($C=C/SiH = 5,0$). Das erhaltene klare farblose Öl hat eine Viskosität von $1\,330\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C und ein Vinylequivalentgewicht von $4\,620\text{ g / Mol } C=C$.

Beispiel 7

Die Arbeitsweise von Beispiel 6 wird wiederholt mit der Abänderung, dass ein Hydrogensiloxan eingesetzt wird, das einen noch geringeren Anteil an Si-gebundenen Wasserstoff enthält:
5 Die 4,37 g des in Beispiel 6 verwendeten Copolymers werden gegen 24,1 g eines solchen mit nur 0,083 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff und einer Viskosität von 97 mm²/s bei 25°C ausgetauscht (C=C/SiH = 3,5). Nach vollständiger Umsetzung
10 erhält man ein klares farbloses Öl mit einer Viskosität von 1940 mm²/s (25°C) und einem Vinyequivalentgewicht von 5 570 g / Mol C=C.

Vergleichsversuch 2 gemäß WO 01/98420

15 Die Arbeitsweise von Beispiel 7 wird wiederholt mit der Abänderung, dass das lineare α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan mit der Jodzahl 7,0 aus Beispiel 7 durch 220 g des T-verzweigten vinylendständigen Polydimethylsiloxans mit ca. 3 CH₂=CHSiMe₂O_n -
20 Gruppen pro Molekül aus dem Vergleichsversuch 1 ersetzt wird, so dass der Ansatz wieder ein Vinyl-/SiH-Verhältnis von 3;5 analog Beispiel 7 aufweist. Nach identischer Katalyse erfolgt sehr schneller Viskositätsanstieg mit nachfolgender Vergelung des Reaktionsgemisches zu einem harten Kautschuk, der in Toluol
25 unlöslich ist.

Beispiel 8

In einem zweistufigen Verfahren werden zunächst 43,4 g eines
30 linearen Copolymerisats aus Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, welches mit Trimethylsiloxan-endeinheiten terminiert ist und 0,083 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff sowie eine Viskosität von 97 mm²/s bei 25°C aufweist, mit 21,8 g eines linearen α,ω -Divinylpolydimethyl-
35 siloxans der Jodzahl 4,2 unter Katalyse mit 10 ppm Platin in

Form des in Beispiel 1 beschriebenen Platinkatalysators bei 40°C umgesetzt.

Die erhaltene Siloxanpolymermischung wird in weiteren 1 412 g des linearen α,ω -Divinylpolydimethylsiloxans der Jodzahl 4,2 zügig eindosiert und die Mischung dann auf einen Platin-Gehalt von 10 ppm mit dem obigen Platinkatalysator ergänzt. In einer schwach exothermen Reaktion wird nach zwei Stunden ein farbloses, klares Produkt mit einer Viskosität von 2 400 mm²/s bei 25°C und einem Vinylequivalentgewicht von 7 350 g / Mol C=C erhalten (C=C/SiH = 6,4).

2. Verwendung der verzweigten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanpolymere als Antimisting Additive:

Beispiel 9:

Bei hohem Auftragsgewicht und bestimmten Beschichtungsformulierungen kann die Aerosolbildung bereits bei Maschinengeschwindigkeiten deutlich unter 500 m/min auftreten.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen verzweigten Siloxanopolymere zur Reduktion der Aerosolbildung erfolgte als Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen für den Einsatz in solchen Beschichtungsprozessen.

Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus

100 Gew.-teilen eines verzweigten Polysiloxans mit Vinyltrimethylsiloxyendgruppen, das eine Viskosität von 420 mPa.s (25°C) und eine Jodzahl von 8,0 aufweist und gemäß

Beispiel 3 von US 6,034,225 hergestellt wird,

3,6 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus Hydrogenmethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten im Molverhältnis 24 : 1,

1,04 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinylpolydimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 25°C und

0,3 Gew.-teile 1-Ethynylcyclohexanol eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der

5 Standardformulierung gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Mengen zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden zur Papierbeschichtung eingesetzt.

10 Als Substrat wurde Papier der Fa. Ahlstrom mit der Bezeichnung Glassine Larice Tipo 325 mit 62 g/m² verwendet. Die Beschichtung erfolgte auf der Pilotbeschichtungsanlage der Fa. Dixon der Modellnummer 1060 mit einem 5-Walzen Auftragswerk, bei 150 m/min. Dabei wurde die Auftragsrolle mit 95% der
15 Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trockenofen mit 3 m Länge bei 140°C ausgehärtet.

Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgte zwischen

20 Siliconauftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 12 cm zur Siliconauftragswalze.

Während der Beschichtungsversuche wurden die maximal

angezeigten Aerosolwerte protokolliert. Das Beschichtungs-
25 gewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt und betrug 2,5 g/m².

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

30

Additiv	Menge Additiv in %	Misting, mg/m ³ (Dusttrak)
Beispiel 2	10	7
Beispiel 4	20	7
Beispiel 6	10	1,5
Beispiel 7	6	4,5
-	-	20

Die Vergleichsversuche zeigen, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen verzweigten, vinylfunktionellen Siloxancopolymere als Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungssysteme in schnellen Beschichtungsprozessen deutlich reduziert.

Beispiel 10:

- 10 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere zur Reduktion der Aerosolbildung erfolgt als Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen für den Einsatz in schnellen Beschichtungsprozessen.
- 15 Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus
- 100 Gew.-teile eines linearen α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 500 mPa·s (25°C),
- 3,0 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus
- 20 Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten im Molverhältnis 2 : 1 mit Trimethylsiloxanendeinheiten und einer Viskosität von 34 mPa·s (25°C),
- 1,0 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-
- 25 disiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25°C und
- 0,3 Gew.-teile 1-Ethinylcyclohexanol eingesetzt.
- 30 Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der Standardformulierung gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Mengen zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden
- 35 zur Papierbeschichtung eingesetzt.

Als Substrat wurde Papier der Fa. Tervasaari mit der Bezeichnung UPM Brilliant 55 mit 62 g/m² verwendet. Die

Beschichtung erfolgte auf der Beschichtungsanlage der Fa. Kroenert mit einem 5 Walzen-Auftragswerk, bei 600 m/min. Dabei wurde die Auftragsrolle mit 95% der Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trocknungssofen mit 15 m
5 Länge bei 180°C ausgehärtet. Dies entspricht einer Vernetzungszeit von 1,50 Sekunden.

Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgt zwischen Silicon-
10 auftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 40 cm zur Siliconauftragswalze.

Der Blindwert an Aerosolen vor den Beschichtungsversuchen lag bei 40 mg/m³. Während der Beschichtungsversuche wurden die minimalen und maximal angezeigten Aerosolwerte protokolliert
15 und der Durchschnitt errechnet. Die durchschnittlich gemessenen Aerosolwerte während der Beschichtungsversuche wurden um den Blindwert von 0,04 mg/m³ korrigiert, um den reinen Effekt der erfindungsgemäßen Antimisting Additive zu ermitteln.

20 Das Beschichtungsgewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt.

Da die Stärke der Aerosolbildung u.a. vom Beschichtungsgewicht abhängig ist, wurden die mittleren berechneten Aerosolwerte auf
25 ein Beschichtungsgewicht von 1 g/m² zur besseren Vergleichbarkeit normiert.

Der Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Aushärtung des Beschichtungssystems wurde sofort mittels
30 Migrationstest bestimmt und parallel mittels Extraktion unvernetzter Anteile in MIBK (=Methylisobutylketon).

Der Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Haftung des Beschichtungssystems zum Substrat wurde mittels
35 Rub-off-Test bestimmt.

Die Bestimmung der Trennwerte erfolgte nach FINAT Testmethode Nr. 10. Es wurde der low speed Trennwert nach 3 Tagen bestimmt.

Es wurden handelsübliche selbstklebende 2,5 cm breite Klebebänder der Bezeichnung "Tesafilm K-7476" und "Tesafilm A 7475" (jeweils käuflich erhältlich bei der Fa. Beiersdorf AG, D-Hamburg)] verwendet. FINAT Testmethode Nr. 10 sind in FINAT
 5 Technical Handbook 5th edition, 1999, Seiten 25 bis 29 beschrieben.

Die Testmethoden sind in der Broschüre DEHESIVE® Silicones Testmethoden der Fa. Wacker-Chemie GmbH beschrieben.

10 Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammenfasst.

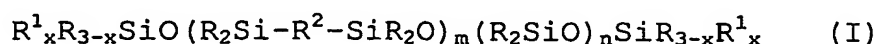
Tabelle 2:

Additiv	Men-ge [%]	Misting [mg/m ³] mittel	mittl. Misting [mg/m ³] normiert auf 1,0 g/m ²	Extrakt [%]			Trennwert [cN/cm]	
				Migration	Abrieb	in MIBK	A7475	K7476
Beisp. 7	3,0	1,05	0,55	nein	nein	3,25	14,6	22,3
-	-	73,0	38,0	nein	nein	3,05	14,8	23,2

- 15 Die Beispiele im Vergleich zum Vergleichsversuch ohne Additiv zeigen, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungs-systeme in schnellen Beschichtungsprozessen deutlich reduziert.
- 20 Nachteilige Effekte bei Migration und Substrathaftung (Abrieb) werden nicht beobachtet; der Anteil der extrahierbaren Anteile ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erhöht. Die Trennwerte werden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beeinflusst.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte Alkenylgruppen aufweisende Siloxanpolymere herstellbar, indem α, ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 ein endständig aliphatisch ungesättigter organischer Rest ist,

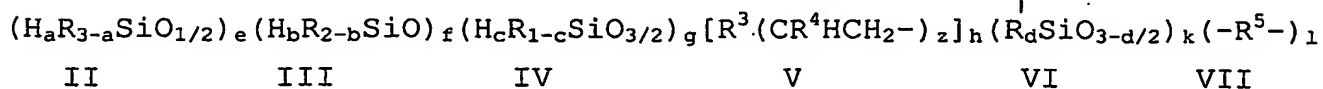
R^2 einen zweiwertigen organischen Rest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen zweiwertigen Silan- oder Siloxanrest mit 2 bis 10 Si-Einheiten bedeutet,

x gleich oder verschieden sein kann und 0 oder 1 ist, durchschnittlich 0,7 bis 1,0 ist,

m gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,

und n gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000,

mit mindestens 3 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

R^3 einen drei- bis zehnwertigen aliphatisch gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Bor, Silicium und Titan enthalten kann,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest,

R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30

Kohlenstoffatomen, der linear, verzweigt oder cyclisch sein

kann und ein oder mehrere separate Sauerstoffatome enthalten kann,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1 oder 2,

c 0 oder 1,

d 0, 1 oder 2,

z eine ganze Zahl von 3 bis 10,

e, f, g, h, k und l 0 oder eine ganze positive Zahl, bedeutet,

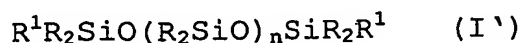
mit der Maßgabe, dass wenn h und k eine ganze positive Zahl

und l 0 ist, die Strukturelemente V ausschließlich an die Strukturelemente VI gebunden sind, und

dass wenn h 0 ist und l eine ganze positive Zahl ist, die Strukturelemente VII an die Strukturelemente VI gebunden sind,

in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysatoren (3) umgesetzt werden, eingesetzt werden.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als α,ω -Dialkenylsiloxanpolymere (1) solche der allgemeinen Formel

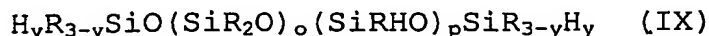


wobei R, R¹ und n die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,

eingesetzt werden.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als
α,ω-Dialkenylsiloxanpolymere (1) α,ω-Divinylpolydimethyl-
siloxane eingesetzt werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
Organosiliciumverbindung (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
y 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und
p eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,
mit der Maßgabe, dass mindestens 3 Si-gebundene
Wasserstoffatome je Molekül enthalten sind,
eingesetzt werden.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass als vernetzbare
Siliconbeschichtungszusammensetzung solche enthaltend
(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen
Wasserstoffatomen
(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an
aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren
und gegebenenfalls
(D) Inhibitoren
eingesetzt werden.

6. Vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit
reduzierter Aerosolbildung enthaltend
(X) Antimisting Additive nach einem der Ansprüche 1 bis 4
(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen
5 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen
Wasserstoffatomen
(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an
aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren
10 und gegebenenfalls
(D) Inhibitoren

7. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der
15 Zusammensetzungen gemäß Anspruch 6.

8. Formkörper gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
es sich um Beschichtungen handelt.
20

9. Formkörper gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass
es sich um klebrige Stoffe abweisende Überzüge handelt.
25

10. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch
Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch
6 auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende
Vernetzung der Zusammensetzungen.
30

11. Verfahren zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisende
Überzüge durch Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen
gemäß Anspruch 6 auf die klebrige Stoffe abweisend zu

machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G77/50 C08L83/14 C09D183/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27 December 2001 (2001-12-27) cited in the application claim 1; examples 1-3 -----	1-11
A	US 6 034 225 A (WEIDNER RICHARD ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) cited in the application the whole document -----	6-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2003

Date of mailing of the international search report

09/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0198420	A	27-12-2001	US 6586535 B1	01-07-2003
			AU 6537101 A	02-01-2002
			CA 2413155 A1	27-12-2001
			CN 1437642 T	20-08-2003
			EP 1294818 A2	26-03-2003
			WO 0198420 A2	27-12-2001
US 6034225	A	07-03-2000	DE 19548474 A1	26-06-1997
			AT 185364 T	15-10-1999
			AU 1375597 A	17-07-1997
			DE 59603305 D1	11-11-1999
			WO 9723548 A1	03-07-1997
			EP 0868470 A1	07-10-1998
			ES 2140150 T3	16-02-2000
			JP 11503198 T	23-03-1999
			JP 3095782 B2	10-10-2000
			KR 275288 B1	15-12-2000
			TW 515813 B	01-01-2003

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07521

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/50 C08L83/14 C09D183/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C09D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-11
A	US 6 034 225 A (WEIDNER RICHARD ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	6-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum, oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 2003

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

09/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, R

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0198420	A	27-12-2001	US 6586535 B1 01-07-2003
		AU 6537101 A	02-01-2002
		CA 2413155 A1	27-12-2001
		CN 1437642 T	20-08-2003
		EP 1294818 A2	26-03-2003
		WO 0198420 A2	27-12-2001
US 6034225	A	07-03-2000	DE 19548474 A1 26-06-1997
		AT 185364 T	15-10-1999
		AU 1375597 A	17-07-1997
		DE 59603305 D1	11-11-1999
		WO 9723548 A1	03-07-1997
		EP 0868470 A1	07-10-1998
		ES 2140150 T3	16-02-2000
		JP 11503198 T	23-03-1999
		JP 3095782 B2	10-10-2000
		KR 275288 B1	15-12-2000
		TW 515813 B	01-01-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.